

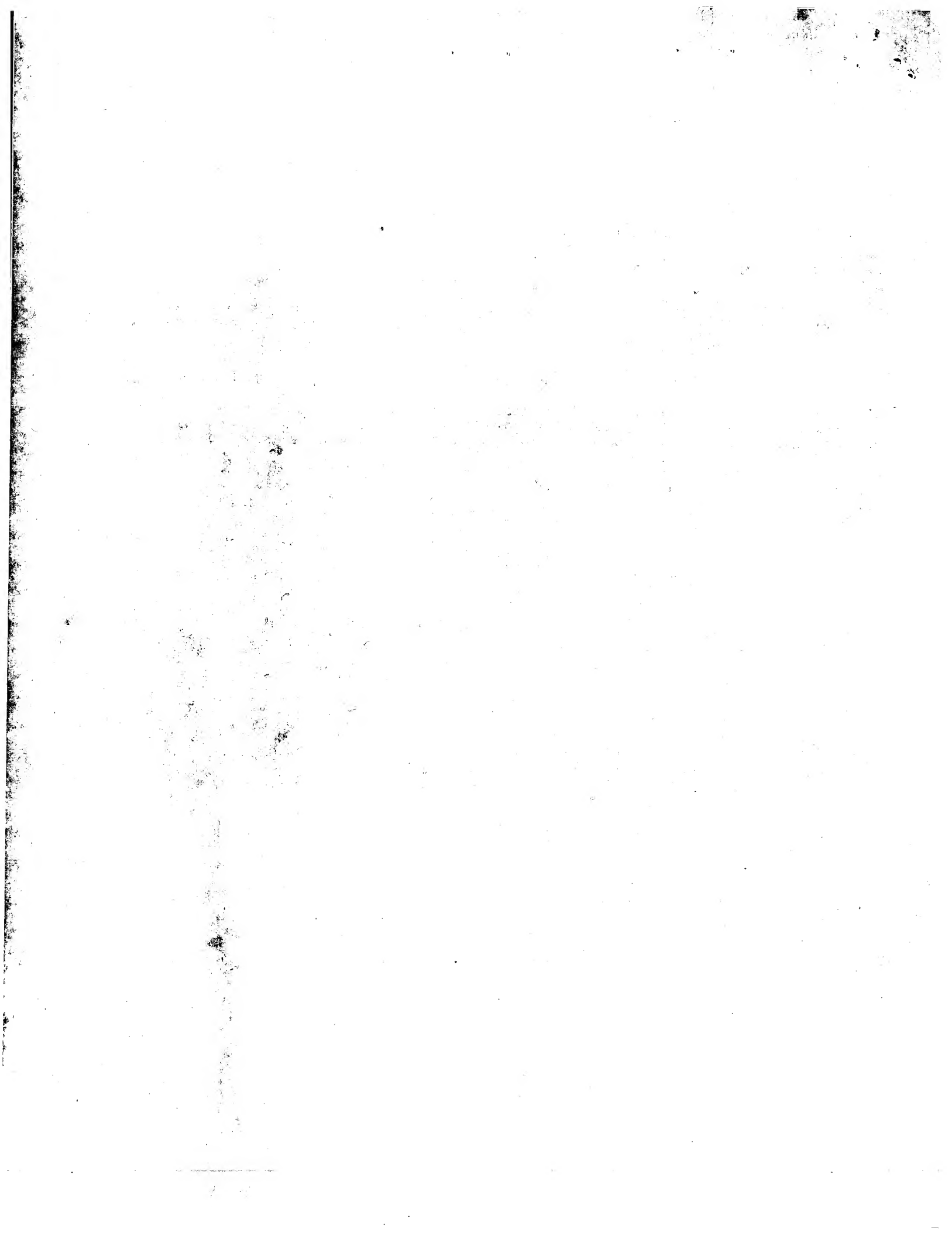
RED TIDE-CONTROLLING MATERIAL AND CONTROL OF RED TIDE BY USING THE SAME MATERIAL

Patent number: JP6001701
Publication date: 1994-01-11
Inventor: TANABE HIROYUKI; others: 05
Applicant: AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL
Classification:
- international: A01N37/06; C09K3/00
- european:
Application number: JP19920181908 19920615
Priority number(s):

Abstract of JP6001701

PURPOSE: To provide a controlling material capable of effectively and economically controlling red tide without having a bad effect on fishes and shells or other marine organisms.

CONSTITUTION: This red tide-controlling material is composed of a fibrous material carrier supporting a fixed highly unsaturated fatty acid or a fixed highly unsaturated acid-containing mixed oil. The red tide-controlling method is carried out by bringing this red tide-controlling material into contact with red tide, deactivating or killing the red tide planktons and subsequently recovering it.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-1701

(43) 公開日 平成6年(1994)1月11日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	F I
A01N 37/06	8930-4H	
C09K 3/00	8517-4H	
// C02F 1/00	U	

審査請求 有 請求項の数6 (全5頁)

(21) 出願番号	特願平4-181908	(71) 出願人	000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(22) 出願日	平成4年(1992)6月15日	(72) 発明者	田辺 寛之 香川県高松市花ノ宮町二丁目3番3号 工 業技術院四国工業技術試験所内
		(72) 発明者	上嶋 洋 香川県高松市花ノ宮町二丁目3番3号 工 業技術院四国工業技術試験所内
		(72) 発明者	福岡 聡 香川県高松市花ノ宮町二丁目3番3号 工 業技術院四国工業技術試験所内
		(74) 代理人	工業技術院四国工業技術研究所長 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 赤潮防除材料及びそれを用いた赤潮防除方法

(57) 【要約】

【構成】 高度不飽和脂肪酸又は高度不飽和脂肪酸を含む混合油を固定化した繊維状物質から成る赤潮防除材料、及びこの赤潮防除材料を赤潮と接触させて、赤潮プランクトンを不活性化又は死滅させたのち、回収する赤潮防除方法である。

【効果】 魚介類や他の海洋生物に対して悪影響を及ぼすことなく、赤潮を効果的かつ経済的に防除することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高度不飽和脂肪酸又は高度不飽和脂肪酸を含む混合油を固定化した繊維状物質から成る赤潮防除材料。

【請求項2】 高度不飽和脂肪酸を含む混合油が該高度不飽和脂肪酸5重量%以上を含有するものである請求項1記載の赤潮防除材料。

【請求項3】 高度不飽和脂肪酸がオレイン酸、リノール酸、リノレン酸、オクタデカテトラエン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸及びドコサヘキサエン酸の中から選ばれた少なくとも1種から成るものである請求項1又は2記載の赤潮防除材料。

【請求項4】 高度不飽和脂肪酸の含有量が繊維状物質の重量に基づき1~100,000ppmである請求項1ないし3のいずれかに記載の赤潮防除材料。

【請求項5】 繊維状物質がアルギン酸ナトリウム、アルギン酸カルシウム、カルボキシメチルセルロース及びポリビニルアルコールの中から選ばれた少なくとも1種から成るものである請求項1ないし4のいずれかに記載の赤潮防除材料。

【請求項6】 高度不飽和脂肪酸又は高度不飽和脂肪酸を含む混合油を固定化した繊維状物質を赤潮と接触させて、赤潮プランクトンを不活性化又は死滅させたのち、該繊維状物質を回収することを特徴とする赤潮防除方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な赤潮防除材料及びそれを用いた赤潮防除方法に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、魚介類や他の海洋生物に対して悪影響を及ぼすことなく、効果的かつ経済的に赤潮を防除しうる実用的な赤潮防除材料及びこのものを用いて効率よく赤潮を防除する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、海洋における水質の富栄養化に伴う赤潮の発生は若干減少したものの、完全に発生を抑えることができず、しばしば赤潮が発生して、魚類及び植物などの生物の死滅を含む悪影響をもたらすことから、その除去方法の開発が強く望まれている。

【0003】この赤潮の除去方法としては、(1)海洋に流入する水の中の汚濁物質の事前除去及び(2)発生した赤潮の除去の2方法がある。前者の(1)の方法については、瀬戸内海環境保全特別措置法などの水質汚濁防止に関する法律に基づくCOD、N、Pの総量規制などが実施され、生物学的あるいは物理学的除去技術が研究開発されている。

【0004】また、(2)の方法については、ベントナイトや殺菌剤などで赤潮を不活性化あるいは死滅させることが検討されたが、この方法は多量の材料を必要とするため、経済的とはいえない。したがって、発生した赤

潮を効率的に除去する技術の確立が強く求められている。

【0005】従来、赤潮防除法として検討されてきたベントナイトを用いる方法は、赤潮を吸着沈殿させて不活性化する方法であり[「赤潮対策技術開発試験報告書」昭和54年度、A.1-A.2、1-71(1980)]、吸着率に限界があるため、除去率が不十分であるという欠点を有している。また、鉄粉と凝集剤とを併用し、磁石で除去する方法も試みられたが、この方法は多量の鉄粉及び凝集剤を必要とし、実用的とはいえない。一方、銅イオンあるいは消石灰による赤潮プランクトンへの影響が検討された結果、いずれも有効であることが分ったが、自然界に新たな重金属あるいはアルカリ性物質を添加することになるため、実用性があるとはいえない。さらに、さらし粉、過酸化水素などの殺菌剤を用いる方法は[「赤潮対策技術開発試験報告書」第1989、106ページ(1990)]、該殺菌剤の使用量が多く、かつ魚類に対して悪影響を与えるおそれがあり、実用に適していない。

【0006】他方、生物学的に赤潮プランクトンを不活性化させる方法、例えば(1)海洋生物の捕食作用を利用する方法、(2)微生物が産生する赤潮忌避物質を用いる方法、(3)赤潮の生理機能を阻害する物質を用いる方法などが検討されている。該(1)の方法については、動物プランクトン[「赤潮対策技術開発試験報告書」昭和62年度、第1987、第21ページ(1988)]や繊毛虫[「赤潮対策技術試験報告書」昭和60年度、第22ページ(1986)]、「用水と廃水」第32巻、第1号、第46~54ページ(1990年)]、カキなどが検討されているが、これらの捕食生物は著しく多量に用いなければならないという欠点を有しており、実用的でないし、(2)の方法は海洋細菌が赤潮生育阻害物質を産生する性能が極めて低く実用的でない。一方、(3)の方法は、高度不飽和脂肪酸が赤潮プランクトンの生理機能を破壊して死滅させることを利用した方法であって、微量の高度不飽和脂肪酸で有効であることが認められている。しかしながら、これまでの方法はそのまま注加する方法であるため[「和歌山県水産試験場事業報告」第1987、第54~59ページ(1989年)]、周囲の魚類や貝類への影響も認められており、赤潮防除技術としては未確立である。

【0007】このように、発生した赤潮を効果的に除去する方法はまだ見出されておらず[水産庁編「赤潮対策技術開発試験報告書のまとめ」第202ページ(1991年)]、したがって、現在は赤潮が発生した場合、赤潮の悪影響を避けるために、養殖魚類を赤潮の発生していない他の海域へ移動させる方法がとられているのが実情である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような

事情のもとで、魚介類や他の海洋生物に対して悪影響を与えることなく、赤潮を効果的かつ経済的に防除しうる実用的な赤潮防除材料を提供することを目的としてなされたものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、高度不飽和脂肪酸が微量で赤潮プランクトンの生理機能を破壊して死滅させうることに着目し、該高度不飽和脂肪酸又は高度不飽和脂肪酸を含む混合油を固定化した繊維状物質が、赤潮プランクトンを効果的に不活性化するとともに、魚介類や他の海洋生物に対して悪影響を及ぼすことなく、その目的に適合しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、高度不飽和脂肪酸又は高度不飽和脂肪酸を含む混合油を固定化した繊維状物質から成る赤潮防除材料、及びこの赤潮防除材料を赤潮と接触させて、赤潮プランクトンを不活性化又は死滅させたのち、該赤潮防除材料を回収することを特徴とする赤潮防除方法を提供するものである。

【0011】本発明の赤潮防除材料は、高度不飽和脂肪酸又は高度不飽和脂肪酸を含む混合油を繊維状物質に固定化したものであって、この固定化方式としては、高度不飽和脂肪酸又は高度不飽和脂肪酸を含む混合油と繊維状物質とを化学的に結合させる方式や該繊維状物質に高度不飽和脂肪酸又は高度不飽和脂肪酸を含む混合油を吸着固定させる方式などが好ましく挙げられる。

【0012】この際用いられる高度不飽和脂肪酸としては、例えばオレイン酸、リノール酸、リノレン酸、オクタデカテトラエン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸及びこれらを2種以上を含む混合物などが好ましく挙げられる。また、高度不飽和脂肪酸を含む混合油としては、例えば粗製油、副産物として生成した油及び廃油などを挙げることができる。この場合、前記高度不飽和脂肪酸少なくとも1種を5重量%以上含有するものが望ましい。

【0013】一方、繊維状物質としては、例えばアルギン酸ナトリウム、アルギン酸カルシウム、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコールなど、再生繊維化が可能なものが好適である。再生繊維化の際に前記高度不飽和脂肪酸又は高度不飽和脂肪酸を含む混合油を繊維の中に包括するからである。前記繊維状物質は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、その他の繊維状物質で包括性あるいは多孔性のあるものであれば、使用可能である。

【0014】さらに、本発明の赤潮防除材料における高度不飽和脂肪酸の含有量は、該繊維状物質の重量に基づき、1~100,000ppmの範囲にあるのが望ましい。この量が1ppm未満では赤潮防除効果が不十分であるし、100,000ppmを超えると魚介類や他の

海洋生物に対して悪影響を及ぼすおそれが生じる。

【0015】このようにして得られた高度不飽和カルボン酸又は高度不飽和カルボン酸を含む混合油を固定化した繊維状物質から成る赤潮防除材料を用いて赤潮プランクトンを除去するには、赤潮プランクトンが存在する場所に、該赤潮防除材料を配布、分散させて赤潮防除材料中の高度不飽和脂肪酸を赤潮プランクトンと接触させることにより、赤潮プランクトンの生理活性を阻害させ、不活性化引続いて死滅させたのち、該赤潮防除材料を回収すればよい。

【0016】高度不飽和脂肪酸は赤潮プランクトンの細胞膜中の構成成分を変質させ、細胞膜の機能を阻害するため、細胞の崩壊をもたらすので死滅が可能である。また、本発明の赤潮防除材料は繊維状であるため、配布及び回収が容易であるなどの特徴を有している。

【0017】このようにして赤潮プランクトンを死滅させて回収した赤潮防除材料は、その中の高度不飽和脂肪酸が化学的に変質しないかぎり、そのまま、あるいは乾燥したのち、再び赤潮防除に用いることができる。

20 【0018】

【発明の効果】本発明の赤潮防除材料を用いることにより、海洋中の赤潮プランクトンを、他の海洋生物に悪影響を与えることなく、選択的にかつ効率的に除去することができる。また、本発明の赤潮防除材料は繊維状物質であるため、赤潮プランクトンを除去したのち、容易に回収することができる。したがって、本発明によると、発生した赤潮から他の海洋生物を守るために海洋生物を移動させる必要はなく極めて経済的に赤潮を防除することができる。

30 【0019】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなら限定されるものではない。

【0020】実施例1

オレイン酸クロリド1.0gをアルギン酸ナトリウム繊維1.0gと混合して105℃で60分間加熱したのち、過剰のオレイン酸クロリドをろ過して除き、水洗して赤潮防除材料(1)1.6gを製造した。このものは、オレイン酸-アルギン酸の組成でできている。未反応オレイン酸クロリドの量から赤潮防除材料(1)中のオレイン酸量を求めたところ、0.6g/g-赤潮防除材料(1)(乾燥重量)であることが確認された。

40 【0021】次に、この赤潮防除材料(1)1.1mgを赤潮プランクトン*Chattonella antiqua*の対数増殖期の培養液100mlに加え、室温で5分間放置したのち、顕微鏡観察したところ、赤潮プランクトン*Chattonella antiqua*の細胞膜が破壊されたことを認めた。すなわち、細胞損傷程度を+で示すと、+++であった。また、赤潮プランクトンの損傷の程度を顕微鏡で観察(100倍)した結果

を図1に示す。

【0022】実施例2

オレイン酸クロリド1.0gをアルギン酸カルシウム繊維1.0gと混合して105℃で60分間加熱したのち、過剰のオレイン酸クロリドをろ過して除き、水洗して赤潮防除材料(2)を製造した。この赤潮防除材料(2)中のオレイン酸量を実施例1と同様の方法で定量したところ、0.3g/g・赤潮防除材料(2)(乾燥重量)であった。

【0023】次に、この赤潮防除材料(2)1.0mgを赤潮プランクトン*Chattonella antiqua*100mlに、実施例1と同様に加えて、損傷程度を調べた結果、細胞の形が変形し、細胞の運動が停止していること(++)を認めた。また、赤潮プランクトンの損傷の程度を顕微鏡で観察した結果を図1に示す。

【0024】実施例3

リノレン酸1.0gを5wt%アルギン酸ナトリウム水溶液100gに加えて混合したのち、これを5wt%塩化カルシウム水溶液に注入して繊維状の赤潮防除材料(3)4.8g(乾燥重量)を製造した。実施例1と同じ方法でこの赤潮防除材料(3)中のリノレン酸を定量したところ、20mg/g・赤潮防除材料(3)(乾燥重量)であった。

【0025】次に、この赤潮防除材料(3)50mgを赤潮プランクトン*Chattonella antiqua*に、実施例1と同様な方法で加えて、細胞損傷の程度を調べた結果、細胞膜が破壊され、細胞がバラバラになったこと(++)を認めた。また、赤潮プランクトンの損傷の程度を顕微鏡で観察した結果を図1に示す。

【0026】実施例4

オレイン酸、リノール酸、リノレン酸などの高度不飽和脂肪酸約60wt%を含む植物油ヒマワリ油〔(株)ボンベルタ伊勢丹製、食用ヒマワリ油〕5gを5wt%のアルギン酸ナトリウム水溶液100gに加えて混合した

のち、これを5wt%塩化カルシウム水溶液に注入して繊維状の赤潮防除材料(4)5.2g(乾燥重量)を製造した。実施例1と同様の方法でこの赤潮防除材料

(4)中の高度不飽和脂肪酸を定量したところ、58mg・高度不飽和脂肪酸/g・赤潮防除材料(4)(乾燥重量)であった。

【0027】次に、赤潮防除材料(4)20mgを赤潮プランクトン*Chattonella antiqua*100mlに実施例1と同様な方法で加えて、細胞損傷の程度を調べた結果、細胞膜が破壊されて細胞がバラバラになり、抜け殻だけであること(++)を認めた。また、赤潮プランクトンの損傷の程度を顕微鏡で観察した結果を図1に示す。

【0028】実施例5




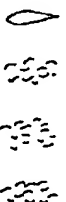
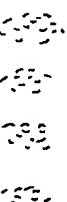

エイコサペンタエン酸やドコサヘキサエン酸などの高度不飽和脂肪酸がそれぞれ約3wt%以上、計約6wt%以上含まれているカツオ節製造工場の副生廃油20gを、5wt%のアルギン酸ナトリウム水溶液100gに加えて混合したのち、これを5wt%塩化カルシウム水溶液に注入して繊維状の赤潮防除材料(5)6.7g(乾燥重量)を製造した。実施例1と同様の方法でこの赤潮防除材料(5)中の廃油量を定量したところ、300mg・廃油/g・赤潮防除材料(5)(乾燥重量)であった。

【0029】次に、赤潮防除材料(5)0.5gを、赤潮プランクトン*Chattonella antiqua*100mlに実施例1と同様な方法で加えて細胞損傷の程度を調べた結果、細胞の形が正常な卵形から球形さらには扁平形に変化していること(++)を認めた。また、赤潮プランクトンの損傷の程度を顕微鏡で観察した結果を図1に示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例において、赤潮防除材料を赤潮プランクトンに加えて処理した場合の赤潮プランクトンの損傷の程度を顕微鏡で観察した結果を示す図。

【図 1】

					
対照例 未処理	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5

フロントページの続き

(72) 発明者 小比賀 秀樹
香川県高松市花ノ宮町二丁目 3 番 3 号 工
業技術院四国工業技術試験所内

(72) 発明者 赤松 勲
香川県高松市花ノ宮町二丁目 3 番 3 号 工
業技術院四国工業技術試験所内
(72) 発明者 小林 良生
香川県高松市花ノ宮町二丁目 3 番 3 号 工
業技術院四国工業技術試験所内

